

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-55854

(P2000-55854A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int. Cl.

G 0 1 N 27/12

識別記号

F I

G 0 1 N 27/12

テマコード (参考)

B 2 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-226917

(22) 出願日 平成10年8月11日 (1998. 8. 11)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 井上 隆治

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 夫馬 智弘

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(74) 代理人 100082500

弁理士 足立 勉

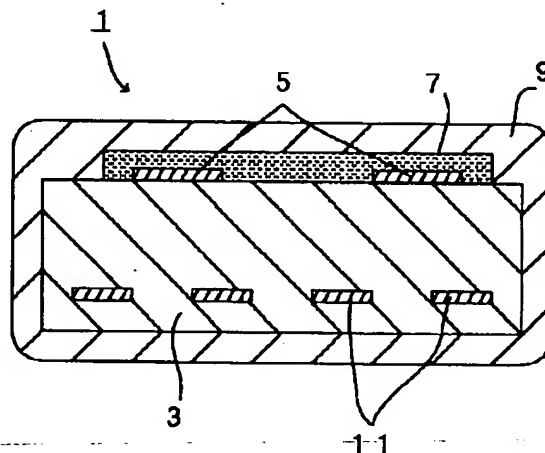
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 酸化物半導体の抵抗値変化のオーバーシュートを抑制して、良好な応答性を呈するガスセンサを提供すること。

【解決手段】 ガスセンサ1は、セラミック基板3の上面に一对の対向電極5を形成し、更にその上面に、雰囲気中のガス濃度に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体7を積層した構造となっている。また、酸化物半導体7の表面を含むセラミック基板3の全周には、雰囲気から酸化物半導体7に至るガスの拡散を制御する拡散制御層9が設けられている。拡散制御層9が上記ガスの拡散を適切な速度に制御するため、 $\text{SnO}_2$  のように感度が優れた物質を酸化物半導体7として使用しても、抵抗値変化のオーバーシュートを良好に抑制することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に少なくとも一対の電極が設けられたセラミック基板と、  
上記電極に接触するように上記セラミック基板上に設けられ、ガス濃度に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体と、  
を備えたガスセンサであって、  
上記酸化物半導体の表面に、雰囲気から上記酸化物半導体に至るガスの拡散を制御する拡散制御層を、  
設けたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】 上記拡散制御層が、雰囲気から上記酸化物半導体に至るガスの拡散を、上記酸化物半導体の抵抗値変化のオーバーシュートを防止するのに必要かつ十分な速度に制御することを特徴とする請求項1記載のガスセンサ。

【請求項3】 上記拡散制御層が、絶縁材料の粒子を上記酸化物半導体の表面に溶射して形成されたことを特徴とする請求項1または2記載のガスセンサ。

【請求項4】 上記溶射によって形成された上記拡散制御層の厚さが0.1～0.3mmであることを特徴とする請求項3記載のガスセンサ。

【請求項5】 上記拡散制御層が、上記酸化物半導体の表面を含む上記セラミック基板全局に上記粒子を溶射して形成されたことを特徴とする請求項3または4記載のガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、雰囲気中のガス濃度を検出するガスセンサに関し、詳しくは、ガス濃度に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体を用いて上記ガス濃度を検出するガスセンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、表面に少なくとも一対の電極が設けられたセラミック基板と、上記電極に接触するように上記セラミック基板上に設けられ、ガス濃度に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体と、を備えたガスセンサが考えられている。この種のガスセンサでは、酸化物半導体の抵抗値がガス濃度に応じて変化するもので、上記電極間に通電することによって雰囲気中のガス濃度に応じた信号が出力される。

【0003】 そこで、例えば内燃機関の排気系にこの種のガスセンサを設け、排ガス中の炭化水素、窒素酸化物、CO、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>等のガス濃度を検出することが考えられている。また、近年、上記酸化物半導体としては、ガス濃度の変化に対する感度が優れたものが、種々提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、酸化物半導体の感度が優れていると、ガス濃度が変化したときに上記抵抗値の変化にオーバーシュートが発生する可能性が

ある。この場合、ガスセンサの出力が安定するまで時間を要し、ガスセンサの応答性を十分に向上させることができない。また、例えば、内燃機関の排気系にガスセンサを設けた場合で排ガスの流速が大きい場合等のように、雰囲気中のガス濃度変化が激しい場合には、通常の感度であっても酸化物半導体の抵抗値がオーバーシュートする可能性がある。従って、この抵抗値のオーバーシュートを解消しない限り、ガスセンサの応答性向上には限界があった。

10 【0005】 そこで、本発明は、酸化物半導体の抵抗値変化のオーバーシュートを抑制して、良好な応答性を呈するガスセンサを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】 上記目的を達するためになされた請求項1記載の発明は、表面に少なくとも一対の電極が設けられたセラミック基板と、上記電極に接触するように上記セラミック基板上に設けられ、ガス濃度に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体と、を備えたガスセンサであって、上記酸化物半導体の表面に、雰囲気から上記酸化物半導体に至るガスの拡散を制御する拡散制御層を、設けたことを特徴とする。

【0007】 このように構成された本発明では、酸化物半導体の表面に設けられた拡散制御層が、雰囲気から上記酸化物半導体に至るガスの拡散を制御する。このため、酸化物半導体を雰囲気に直接曝した場合に比べて、酸化物半導体表面のガスの吸脱着速度が緩和され、抵抗値変化に反映される。すると、この吸脱着速度の緩和によって上記抵抗値変化のオーバーシュートが抑制され、ガスセンサの応答性が向上する。

30 【0008】 従って、本発明のガスセンサでは、酸化物半導体の抵抗値変化のオーバーシュートを抑制して、その応答性を良好に向上させることができる。請求項2記載の発明は、請求項1記載の構成に加え、上記拡散制御層が、雰囲気から上記酸化物半導体に至るガスの拡散を、上記酸化物半導体の抵抗値変化のオーバーシュートを防止するのに必要かつ十分な速度に制御することを特徴とする。

【0009】 雰囲気から酸化物半導体に至るガスの拡散速度を緩和し過ぎると、酸化物半導体の抵抗値は積分曲線状になされた変化を示し、ガスセンサの応答性は却って低下し、また、高濃度領域でガス感度が低下する場合がある。そこで、本発明では、拡散制御層が、雰囲気から酸化物半導体に至るガスの拡散を、酸化物半導体の抵抗値変化のオーバーシュートを防止するのに必要かつ十分な速度に制御するようにしている。このため、上記抵抗値変化は、オーバーシュートすることもなく、なまされ過ぎることもない。

【0010】 従って、本発明のガスセンサでは、請求項1記載の発明の効果に加えて、応答性を一層良好に向上させることができるといった効果が生じる。請求項3記

載の発明は、請求項1または2記載の構成に加え、上記拡散制御層が、絶縁材料の粒子を上記酸化物半導体の表面に溶射して形成されたことを特徴とする。

【0011】絶縁材料の粒子を酸化物半導体の表面に溶射すると、その粒子の表面部分が溶融した状態で各粒子がくっつき合い、多孔質の層を容易に形成することができる。そして、このように形成された多孔質の層は、ガスの拡散を制御する拡散制御層として良好に機能する。また、この場合、溶射を行う時間（層の厚さに対応）や絶縁材料の粒子の粒径を調整することにより、ガスの拡散速度も容易に調整することができる。このため、請求項2記載の要件を満たすのも容易となる。

【0012】従って、本発明のガスセンサでは、請求項1または2記載の発明の効果に加えて、一層容易に製造することができるといった効果が生じる。請求項4記載の発明は、請求項3記載の構成に加え、上記溶射によって形成された上記拡散制御層の厚さが0.1～0.3mmであることを特徴とする。

【0013】請求項3記載の発明のように、拡散制御層を絶縁材料の粒子の溶射によって形成する場合、その拡散制御層の厚さが0.1mm未満であると十分に上記オーバーシュートを抑制することができない。また、拡散制御層の厚さが0.3mmを越えると、酸化物半導体の抵抗値の変化がなまされ過ぎて、却って応答性が低下する。そこで、本発明では、上記拡散制御層の厚さを、0.1～0.3mmとしている。このため、酸化半導体の抵抗値の変化は、オーバーシュートすることもなく、なまされ過ぎることもない。

【0014】従って、本発明のガスセンサでは、請求項3記載の発明の効果に加えて、応答性を一層良好に向上させることができるといった効果が生じる。なお、上記拡散制御層の厚さは、望ましくは0.12mm以上、より望ましくは0.15mm以上とする。この場合、上記オーバーシュートの発生を一層確実に防止して、ガスセンサの応答性をより一層向上させることができる。

【0015】請求項5記載の発明は、請求項3または4記載の構成に加え、上記拡散制御層が、上記酸化物半導体の表面を含む上記セラミック基板全周に上記粒子を溶射して形成されたことを特徴とする。本発明では、拡散制御層を、酸化物半導体の表面を含むセラミック基板全周に上記粒子を溶射して形成している。このため、酸化物半導体を設けた後のセラミック基板を回転させながら上記溶射を行う等して、一層均一な拡散制御層を、極めて容易に形成することができる。

【0016】従って、本発明のガスセンサでは、請求項3または4記載の発明の効果に加えて、特性を一層安定化して一層良好に応答性を向上させると共に、一層容易に製造することができるといった効果が生じる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基づき説明する。図1は、本発明が適用されたガスセンサ1の構成を表す斜視図であり、図2は、そのA-A線断面図である。なお、このガスセンサ1は、図示しないハウジング内に固定された上で、内燃機関の排気管等に設けられる検出装置に装着されるものである。

【0018】図1に示すように、ガスセンサ1は、長尺の直方体状に形成されたセラミック基板3の上面に一对の対向電極5を長手方向に沿って平行に形成し、更にその上面先端部に、雰囲気中のガス濃度に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体7を積層した構造となっている。また、酸化物半導体7が積層された部分の近傍から先端に至るセラミック基板3の全周には、雰囲気から酸化物半導体7に至るガスの拡散を制御する拡散制御層9が設けられている。更に、セラミック基板3内には、図2に示すように、酸化物半導体7を加熱して活性化させるためのヒータ電極11が形成されている。

【0019】次に、このガスセンサ1の作製手順について説明する。

①. 先ず、セラミック基板3の素となる2枚のグリーンシートを、以下に述べる手順で作製する。すなわち、アルミナ92wt%、マグネシア3wt%、及び焼結助剤（シリカ、カルシア等）5wt%をポットミルにて20時間混合し、その混合物に有機バインダとしてポリビニールブチラール12wt%、フタル酸ジブチル4wt%を添加し、溶剤としてメチルエチルケトン、トルエン等を加え、更に、ポットミルで15時間混合してスラリーとし、ドクターブレード法でシート化するという手順で2枚のグリーンシートを作製する。

②. 次に、1枚のグリーンシートの表面に白金ペーストを厚膜印刷することにより、ヒータ電極11となる発熱抵抗電極層を形成する。なお、白金ペーストは、白金黒とスポンジ状白金とを2：1の比率に調合し、他に上記①で用いたグリーンシートの材料混合物を10wt%添加し、ブチルカルビトール、エトセル等の溶剤を加えてペースト化するという手順で作製できる。

③. このようにグリーンシートに発熱抵抗電極層が印刷されると、今度はその印刷面に前述のもう1枚のグリーンシートを積層する。このようにして積層された2枚のグリーンシートは、後述の焼成（④）によって一体化し、ヒータ電極11を内蔵したセラミック基板3となる。

④. 上記2枚目のグリーンシートの表面には、対向電極5となる白金ペーストのパターンをスクリーン印刷し、溶剤及び有機バインダの成分を炭化させて樹脂抜きを行った後、更に大気とほぼ同一雰囲気にて1550±20℃で2時間焼成し、セラミック焼結体を作製する。

⑤. 続いて、このセラミック焼結体を大気中で炉冷した後、対向電極5の先端を含むセラミック基板3表面に、SnO<sub>2</sub>を主成分とする酸化物半導体のペーストをスク

リーン印刷し、これを1100℃で1時間焼成することにより、酸化物半導体7を形成する。

⑥. 最後に、このセラミック焼結体を、長手方向に沿った回転軸を中心に回転させながらスピネル粉末を溶射 \*

化学成分  $Al_2O_3$  : 70wt%

MgO : 30wt%

粒径分布 63  $\mu m$ 以上 2%以下

45  $\mu m$ 以上 27%以下

15  $\mu m$ 以上 95%以上

平均粒径 (D50) 30~39  $\mu m$

以上のようにして、ガスセンサ1が作製される。本願出願人は、⑥にて形成された拡散制御層9の構成を調査するため、ガスセンサ1の断面SEM写真を撮影した。図3(A)は、セラミック基板3と拡散制御層9との境界部分近傍を撮影したSEM写真である。上下に伸びる白い直線状に見えるのが両者の境界で、その右側がセラミック基板3、左側が拡散制御層9である。この写真から判るように、拡散制御層9はセラミック基板3に比べて内部構造が粗く、多孔質となっていることが判る。また、拡散制御層9を更に拡大して撮影した図3(B)のSEM写真からは、矢印Bで示したように、拡散制御層9に多数の気孔が存在することが判る。

【0021】これは、スピネル粉末を上記セラミック焼結体の表面に溶射すると、その粒子の表面部分が溶融した状態で各粒子がくっつき合い、多孔質が容易に形成されるためと考えられる。この構造によって、拡散制御層9は、雰囲気から酸化物半導体7に至るガスの拡散を制御する。このため、 $SnO_2$  のように感度が優れた物質を酸化物半導体7として使用しても、抵抗値変化のオーバーシュートを良好に抑制することができる。次に、この効果を検証するため、実際の内燃機関にガスセンサ1を装着して評価を行った。

【0022】まず、評価のための実験装置について、図4を用いて説明する。実験では、4WDの自動車に実際に搭載されている2.7Lのディーゼルエンジン31を使用し、そのディーゼルエンジン31から排気管33を経てサイレンサ35に至る経路内に、ガスセンサ1を装着した。また、ガスセンサ1の上流の排気管33には、CA熱電対41を装着して排ガスの温度を測定すると共に、プロピレン( $C_3H_6$ )を周知のマスフローコントローラ(図示せず)を介して、一定濃度のプロピレンを供給し、そのときのHC濃度をガスセンサ1により検出した。また、排気管33にはガスセンサ1とほぼ同じ位置に分析計43を接続し、この分析計43によってもHC濃度を検出した。

【0023】排気管33内のガス流速を10m/sec以上とし、排気管33に供給するプロピレンの濃度を変更しながら実験を繰り返した場合の、センサ出力の変化を図5に示す。なお、図5のチャートでは、センサ出力に7個のピークが存在するが、各時点におけるHC濃度 ※50

\*し、厚さ約0.15mmの拡散制御層9を形成する。なお、スピネル粉末の詳細は次の通りである。

【0020】

※は、順に150, 300, 600, 900, 1200, 1500, 1800, ppmCであった。

【0024】図5(A)は、拡散制御層9を全く設けなかった比較例のセンサ出力の変化を表している。この場合、酸化物半導体7が排気管33内の雰囲気から直接曝される。このため、図5(A)に示すように、センサ出力にオーバーシュートが発生し、その出力が安定するまでに時間を要し、結果として応答性を充分に向上させることができなかった。但し、分析計43よりは優れた応答性を呈した。

【0025】図5(B)は、約0.15mmの拡散制御層9を設けた本実施の形態におけるセンサ出力の変化を表している。この場合、雰囲気から酸化物半導体7に至るガス(プロピレン)の拡散が、上記オーバーシュートを防止するのに必要かつ充分な速度に制御される。このため、図5(B)に示すように、センサ出力にオーバーシュートが発生せず、応答性を良好に向上させることができた。

【0026】図5(C)は、前述の溶射によって約0.35mmの拡散制御層9を設けた比較例のセンサ出力の変化を表している。この場合、雰囲気から酸化物半導体7に至るガス(プロピレン)の拡散が緩和され過ぎ、センサ出力が積分曲線状になされた。このため、図5(B)の場合に比べて、応答性は却って低下し、高濃度域でガス感度が低下した。

【0027】以上説明したように、本実施の形態のガスセンサ1では、拡散制御層9が、雰囲気から酸化物半導体7に至るガス(プロピレン)の拡散を、酸化物半導体7の抵抗値変化のオーバーシュートを防止するのに必要かつ充分な速度に制御する。このため、センサ出力が、図5(A)のようにオーバーシュートすることもなく、図5(C)のようになまされ過ぎることもない。従って、本実施の形態のガスセンサ1では、応答性を極めて良好に向上させることができる。

【0028】また、ガスセンサ1では、スピネル粉末の溶射によって拡散制御層9を形成している。このため、スピネル粉末の粒径や、溶射時間等の溶射条件を調整することにより、雰囲気から酸化物半導体7に至るガスの拡散を容易に上記速度に制御することができる。従って、ガスセンサ1は、その製造も極めて容易である。

7

【0029】更に、上記構成を有するスピネル粉末は、ガスの拡散に対する特性も安定しており、拡散制御層9の厚さを0.1~0.3mm（望ましくは0.12~0.3mm、より望ましくは0.15mm~0.3mm）とすることにより、センサ出力のオーバーシュートやなまされ過ぎの発生を極めて確実に防止することができる。従って、ガスセンサ1では、個々の特性を安定化すると共に、応答性をより一層良好に向上させることができる。

【0030】なお、本発明は上記実施の形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の形態で実施することができる。例えば、酸化物半導体7としては、 $\text{SnO}_2$  の他、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$ 等の酸化物、または、これらの酸化物を混合したもの、等が使用でき、金属元素と酸素元素との構成比は使用条件により、上記構成比と異なることがある。また、上記実施の形態では対向電極5を使用しているが、櫛形電極を使用してもよく、少なくとも対をなす電極であれば種々の形態の電極を使用することができる。

【0031】更に、拡散制御層9は、各種スピネル粉末の他、アルミナ、ジルコニア、マグネシア等を用いて構成することができる。但し、拡散制御層9を溶射によって形成する場合、その厚さを0.1~0.3mm（望ましくは0.12~0.3mm、より望ましくは0.15mm~0.3mm）とするとよい。厚さを上記値に調整することにより、センサ出力のオーバーシュートやなまされ過ぎの発生を一層良好に防止することができ、応答性を一層良好に向上させることができる。

【0032】また更に、本発明は、 $\text{C}_3\text{H}_6$  の他、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 等の炭化

8

水素、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 等の窒素酸化物、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 等の種々のガスを測定するガスセンサにも適用することができる。

【0033】更に、上記実施の形態では、拡散制御層9を、酸化物半導体7の表面を含むセラミック基板3の全周に形成しているが、酸化物半導体7の表面（例えば、図1、図2におけるセラミック基板3の上面）だけに形成してもよい。但し、拡散制御層9をセラミック基板3の全周に形成する場合、セラミック焼結体を前述のように回転させながら上記溶射を行う等して、均一な拡散制御層9を極めて容易に形成することができる。従って、上記実施の形態のガスセンサ1では、特性を一層安定化して一層良好に応答性を向上させると共に、一層容易に製造することができる。なお、拡散制御層9は溶射によって形成されたものの他にも、酸化物半導体7を全て覆うものであれば、種々の方法で形成したものを適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明が適用されたガスセンサの構成を表す斜視図である。

【図2】 そのガスセンサの構成を表す断面図である。

【図3】 そのガスセンサの構成を表す断面SEM写真である。

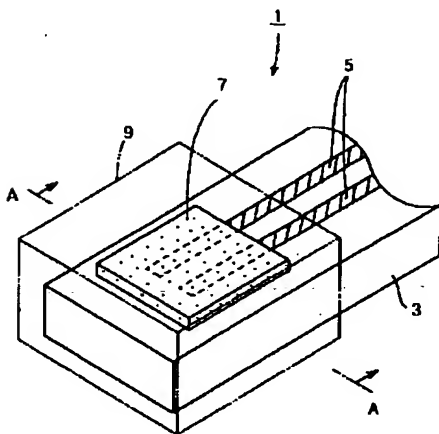
【図4】 そのガスセンサを評価する実験装置の構成を表す説明図である。

【図5】 その実験装置による実験結果を表す説明図である。

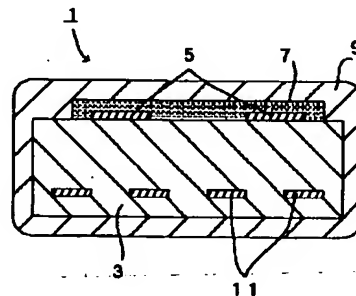
【符号の説明】

- |          |           |
|----------|-----------|
| 1…ガスセンサ  | 3…セラミック基板 |
| 5…対向電極   | 9…拡散制御層   |
| 7…酸化物半導体 |           |
| 11…ヒータ電極 |           |

【図1】

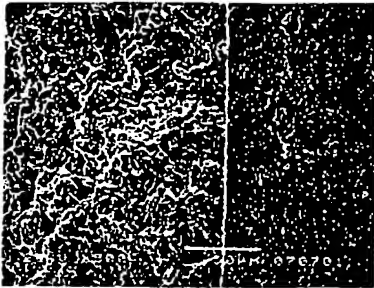


【図2】

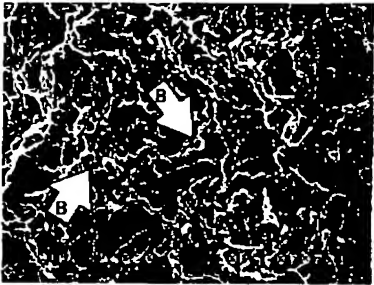


【図3】

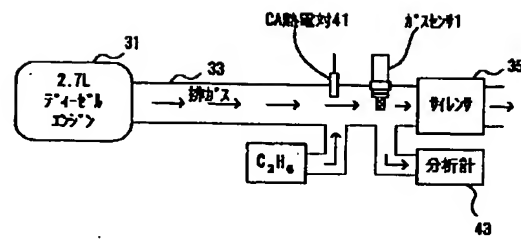
(A)



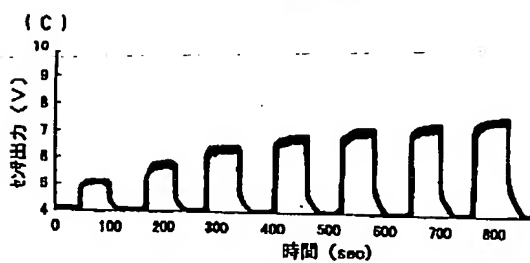
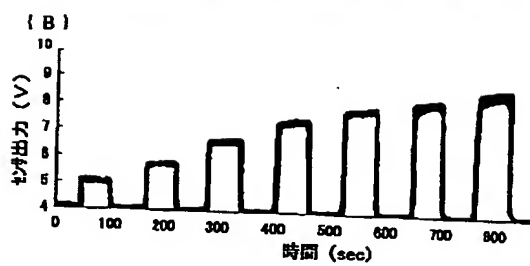
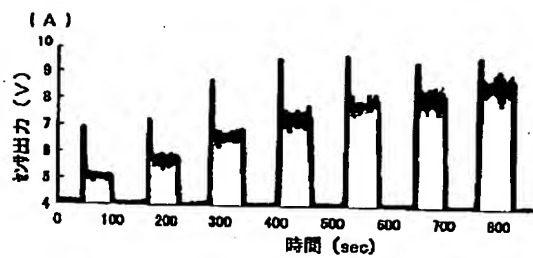
(B)



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大島 崇文

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

Fターム(参考) 2G046 AA03 AA05 AA07 AA10 AA11

AA13 AA14 BA01 BA09 BB02

BB04 BE03 EA02 EA11 FA01

FB02 FE03 FE09 FE11 FE12

FE15 FE20 FE21 FE24 FE25

FE31 FE38 FE39 FE44 FE45

FE46 FE48 FE49

L24 ANSWER 91 OF 198 CA COPYRIGHT 2007 ACS on STN

AN 132:175058 CA

TI Semiconductor gas sensor

IN Inoue, Ryuji; Fuma, Tomoihiro; Ohshima, Takafumi

PA NGK Spark Plug Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

PI JP 2000055854 A 20000225 JP 1998-226917 19980811

PRAI JP 1998-226917 19980811

AB The title semiconductor oxide gas sensor is used for anal. of atm. gas based on the measurement of the elec. resistivity variation corresponding to the gas concn. The sensor is made by forming a pair of electrodes on the surface of a ceramic substrate and a semiconductor oxide member disposed on the substrate connected with the electrodes and having its elec. resistivity vary corresponding to the gas concn. A diffusion control layer is on the substrate is used to control the passage of the sample gas diffusing from atm. to the semiconductor oxide. The diffusion control layer is made by spraying particles of an insulative material on the semiconductor oxide surface to a thickness of 0.1-0.3 mm.

PAT-NO: JP02000055854A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000055854 A

TITLE: GAS SENSOR

PUBN-DATE: February 25, 2000

INVENTOR-INFORMATION: INOUE, TAKAHARU; FUMA, TOSHIHIRO; OSHIMA, TAKAFUMI

ASSIGNEE-INFORMATION: NGK SPARK PLUG CO LTD

APPL-NO: JP10226917

APPL-DATE: August 11, 1998

INT-CL (IPC): G01N027/12

#### ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas sensor for improving response property by suppressing the overshooting of the resistance change in an oxide semiconductor.

SOLUTION: In a gas sensor 1, a pair of counter electrodes 5 is formed on the upper surface of a ceramic substrate 3, and further an oxide semiconductor 7 whose resistance changes according to the gas concentration in the atmosphere is laminated on the upper surface. Further, a diffusion control layer 9 for controlling the diffusion of gas reaching the oxide semiconductor 7 from the atmosphere is provided at the entire periphery of the ceramic substrate 3 including the surface of the oxide semiconductor 7. Since the diffusion control layer 9 controls the diffusion of gas at a proper speed, the overshooting of the resistance change can be appropriately suppressed even if substance with improved sensitivity such as SnO<sub>2</sub> is used as the oxide semiconductor 7.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO